

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representation of  
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Helsinki 30.09.99

09/787062  
PCT/FI 99 / 00741

REC'D 10 NOV 1999

WIPO PCT

ETUOIKEUSTODISTUS  
PRIORITY DOCUMENT

FI 99 / 741

EJKV

Hakija  
Applicant

1. LESKELÄ, Markku Antero  
Espoo
2. RITALA, Mikko Kalervo  
Espoo
3. HATANPÄÄ, Timo Tapio  
Espoo
4. HÄNNINEN, Timo Pekka  
Helsinki
5. VEHKAMÄKI, Marko Juhani  
Helsinki

Patenttihakemus nro  
Patent application no

981959

Tekemispäivä  
Filing date

11.09.98

Kansainvälinen luokka  
International class

H 01L

PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Keksinnön nimitys  
Title of invention

"Menetelmä bariumia ja strontiumia sisältävien oksidihut-  
kalvojen kasvattamiseksi"

Hakemus on hakemusdiaariin 15.06.99 tehdyn merkinnän mukaan  
siirtynyt MIKROKEMIA OY:lle, Espoo.

The application has according to an entry made in the register  
of patent applications on 15.06.99 been assigned to  
MIKROKEMIA OY, Espoo.

Täten todistetaan, että oheiset asiakirjat ovat tarkkoja  
jäljennöksiä patentti- ja rekisterihallitukselle alkuaan  
annetuista selityksestä, patenttivaatimuksista, tiivistelmästä  
ja piirustuksista.

This is to certify that the annexed documents are true copies  
of the description, claims, abstract and drawings originally  
filed with the Finnish Patent Office.

Maksu 300,- mk  
Fee 300,- FIM

Pirjo Kaila  
Tutkimussihteeri

Osoite: Arkadiankatu 6 A  
Address: P.O.Box 1160  
FIN-00101 Helsinki, FINLAND

Puhelin: 09 6939 500  
Telephone: + 358 9 6939 500

Telefax: 09 6939 5204  
Telefax: + 358 9 6939 5204

## Menetelmä bariumia ja strontiumia sisältävien oksidihutkalvojen kasvattamiseksi

5 Esillä oleva keksintö liittyy bariumia ja/tai strontiumia sisältäviin korkean dielektrisyysvakion oksidikalvoihin sekä suprajohdemateriaaleihin. Etenkin keksinnön kohteena on patenttivaatimuksen 1 johdannon mukainen menetelmä näiden kalvojen ja materiaalien valmistamiseksi.

10 Eristeohutkalvoja, joilla on suuri dielektrisyysvakio (permittiivisyys), tarvitaan mikro- ja optoelektroniikan monilla eri osa-alueilla. Etenkin mikroelektroniikan komponenttien jatkuva pientyminen on lisännyt tarvetta käyttää tällaisia eristekalvoja. Esimerkiksi DRAM (Dynamic Random Access Memory) -muistien kondensaattorien kapasitanssin tulee säilyä lähes vakiona samanaikaisesti kun niiden koko pienenee nopeasti, joten aiemmin käytetyt  $\text{SiO}_2$  ja  $\text{Si}_3\text{N}_4$  joudutaan korvaamaan materiaaleilla, joilla on niitä  
15 suuremmat dielektrisyysvakiot. Optoelektroniikassa suuren dielektrisyysvakion eristekalvoja voidaan hyödyntää esimerkiksi elektroluminesenssinäytöissä, joissa niiden avulla voidaan pienentää näyttöjen käyttöjännitteitä. Osa suuren dielektrisyysvakion eristemateriaaleista, esim.  $\text{BaTiO}_3$ , on myös ferroelektrisiä materiaaleja normaalilämpötiloissa, mikä laajentaa niiden käyttömahdollisuuksia edelleen  
20 esimerkiksi NVRAM (Nonvolatile Random Access Memory) -muisteihin ja erilaisiin mikroelektromekaanisiin sovelluksiin.

Suuren dielektrisyysvakion lisäksi näiltä eristeohutkalvoilta vaaditaan mm. alhaista vuotovirran tiheyttä ja korkeata läpilyöntikenttää. Molempien ominaisuuksien  
25 saavuttaminen edellyttää tiivistä ja virheetöntä kalvorakennetta. Luonnollisesti kalvojen ominaisuuksien tulee olla stabiileja käyttöolosuhteissa. Lisäksi etenkin mikroelektroniikan sovelluksissa kalvojen konformaalisuus eli kyky peittää monimutkaisen muotoiset pinnat tasaisesti saman paksuisella kalvolla on tärkeää, koska mikroelektroniikan komponenttien valmistuksessa kalvoja joudutaan kasvattamaan  
30 hyvinkin syviin uriin ja reikiin.

Bariumia ja strontiumia sisältävät oksidihutkalvot ovat runsaasti käytettyjä ja tutkittuja eristekalvoja, joilla on suuri dielektrisyysvakio. Merkittäviä bariumia ja strontiumia sisältäviä oksidihutkalvoja ovat esimerkiksi  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$  ja  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  (x on 0-1). Näiden lisäksi voidaan mainita korkean lämpötilan suprajohteet, esim.

5  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (x on 0-1),  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{5+(2n-1)+\delta}$  ja  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{5+(2n-1)+\delta}$ , ja niiden kanssa hilasopivat eristeet  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ja  $\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6$  (D. L. Schulz ja T. J. Marks,

Advanced Materials 6 (1994) 719). Kaikissa edellä mainituissa kaavoissa n on 1-3 ja  $\delta$  0-1. Muita bariumia ja strontiumia sisältäviä oksidikalvoja ovat esimerkiksi erilaiset niobaatit  $(\text{Sr},\text{Ba})\text{Nb}_2\text{O}_6$  ja  $(\text{Pb},\text{Ba})\text{Nb}_2\text{O}_6$  (L. M. Shephard, Ceramic Bulletin 71 (1992)  
10 85). Näitä kalvoja on valmistettu monilla eri menetelmillä kuten sooli-geelimenetelmällä, erilaisilla fysikaalisilla kaasufaasimenetelmillä (PVD) (esim. höyrystys, sputterointi, laser-ablaatio) ja kemiallisilla kaasufaasimenetelmillä (CVD).

Sooli-geelimenetelmällä, erilaisilla fysikaalisilla kaasufaasimenetelmillä (PVD) (esim.  
15 höyrystys, sputterointi, laser-ablaatio) ja kemiallisilla kaasufaasimenetelmillä (CVD) valmistetut kalvot ovat hyvälaatuisia. Sen sijaan tasalaatuisen ja -paksuisen kalvon valmistaminen silloin, kun kappaleen pintarakenne on monimutkainen, ei onnistu. Vain CVD-menetelmällä on mahdollista kasvattaa konformaalisia kalvoja syviin uriin ja reikiin (S. M. Bilodeau, Solid State Technology, July (1997) 235). CVD-  
20 menetelmässäkin hyvä konformaalisuus saavutetaan vain silloin, kun kalvon kasvunopeuden määrää pintareaktion nopeus eikä lähtöaineiden diffuusio kalvon pinnalle. Tähän päästään silloin, kun pintareaktio on hitaampi kuin lähtöaineiden diffuusio kalvon pinnalle. Pintareaktio on hidas alhaisissa lämpötiloissa, mutta tällöin kalvon muut ominaisuudet jäävät kuitenkin usein huonoiksi, mikä johtuu sekä kalvon  
25 heikosta kiteisyydestä että vaikeuksista kontrolloida sen koostumusta (C. S. Kang et al., Japanese Journal of Applied Physics, Part 1 36 (1997) 6946; M. Kiyotoshi ja K. Eguchi, Electrochemical Society Proceedings 97-25 (1997) 1063).

Atomic Layer Epitaxy (ALE) on tunnettu menetelmä ohutkalvojen kasvattamiseksi  
30 (US-patenttijulkaisu 4.085.430). Menetelmässä ohutkalvo kasvatetaan vuoroittaisten, saturoituvien pintareaktioiden avulla. Nämä reaktiot toteutetaan johtamalla kaasumaiset tai höyrystetyt lähtöaineet reaktoriin vuorotellen ja huuhtelemalla reaktori inertillä kaasulla lähtöainepulssien välillä (T. Suntola, Thin Solid Films 215 (1992) 84; Niinistö

et al., Materials Science and Engineering B 41 (1996) 23). Lisäksi ALE:lla voidaan kasvattaa tasapaksuisia kalvoja suurillekin pinta-aloille ja paksuuden ja koostumuksen kontrollointi reaktiosyklien lukumäärän avulla on tarkkaa ja yksinkertaista.

- 5 ALE-menetelmällä on aiemmin valmistettu  $\text{TiO}_2$ -kalvoja (Ritala et al., Thin Solid Films 225 (1993) 288, Chemistry of Materials 5 (1993) 1174 ja 6 (1994) 556) mutta esillä
- 
- olevan keksinnön kohteena olevia bariumia ja strontiumia sisältäviä oksidihutkalvoja ei ole kyetty toistaiseksi valmistamaan ALE-menetelmällä itsekontrolloivasti. Myös yritykset kasvattaa suprajohdekalvoja itsekontrolloivasti ovat epäonnistuneet. Suurin
- 10 syy siihen, ettei edellä mainittuja yhdisteitä ole valmistettu, on sopivien Ba- ja Sr-lähtöaineiden puuttuminen. Kyseisten alkuaineiden yhdisteistä vain harvat ovat haihtuvia ja niin CVD:ssä kuin ALE:ssakin käytetyt lähtöaineet ovat olleet pääsääntöisesti yhtä yhdistetyyppiä eli  $\beta$ -diketonaatteja (W. A. Wojtcak, et al., Advances in Organometallic Chemistry 40 (1996) 215, Tiitta ja Niinistö, Chemical
- 15 Vapor Deposition 3 (1997) 167). Ba:n ja Sr:n  $\beta$ -diketonaattien ongelmana on, etteivät ne reagoi ALE-menetelmässä tyypillisimmin käytettyjen happilähteiden  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  tai  $\text{O}_2$  kanssa lämpötiloissa, joissa ne eivät hajoaisi termisesti. CVD-menetelmässä on käytetty myös kyseisten metallien jodideja (P. Mårtensson ja A. Hårsta, Journal of Crystal Growth 156 (1995) 67), mutta tällöin joudutaan käyttämään lämpötiloja, jotka
- 20 ovat liian korkeita useimpien sovelluskohteiden kannalta.

Esillä olevan keksinnön tarkoituksena on poistaa edellä kuvatut puutteellisuudet ja saada aikaan uusi menetelmä bariumia ja strontiumia sisältävien ohutkalvojen ja suprajohdemateriaalien valmistukseen.

- 25 Keksintö perustuu siihen havaintoon, että keksinnön mukaiset bariumin ja strontiumin yhdisteet ovat kaasufaasissa riittävän stabiileja, jolloin näitä yhdisteitä voidaan käyttää ALE-tekniikassa lähtöaineina ja näin kasvattaa kontrolloidusti bariumia ja strontiumia sisältäviä oksidihutkalvoja. Tällaisia höyrystettäviä bariumin ja strontiumin yhdisteitä
- 30 ovat niiden syklopentadienyyliyhdisteet.

Täsmällisemmin sanottuna keksinnön mukaiselle menetelmälle on tunnusomaista se, mikä on esitetty patenttivaatimuksen 1 tunnusmerkkiosassa.

Keksintöä ryhdytään seuraavassa tarkastelemaan oheisten piirustusten avulla.

5

Kuviossa 1 on esitetty monikomponenttisen kalvon koostumus eri komponenttien syklistuhteen funktiona.

Kuviossa 2 on esitetty ohutkalvosta tehty röntgendiffraktioanalyysi.

10

Kuviossa 3 on esitetty 325 °C:ssa kasvatettujen kalvojen dielektrisyysvakiot syklistuhteen funktiona mitattuna rakenteesta ITO/SrTiO<sub>3</sub>/Al, missä ITO on indium-tina-oksidi.

15

Keksinnön mukaisessa ratkaisussa oksidihutkalvoja kasvatetaan ALE-reaktorissa 100-700 °C:n, edullisesti 150-400 °C:n lämpötilassa. Substraattina voidaan käyttää joko levymäisiä (kuten lasi tai piikiekko) tai jauhemaisia materiaaleja. ALE-menetelmän mukaisesti maa-alkalimetallin sisältävä syklopentadienyyliyhdiste höyrystetään, minkä jälkeen reaktori huuhdellaan inertillä kaasulla, johdetaan happilähtöaine reaktoriin ja huuhdellaan toistamiseen inertillä kaasulla. Nämä kaikki vaiheet yhdessä muodostavat yhden kasvatussyklin. Kasvatussykli toistetaan, kunnes kalvo on halutun paksuinen. Monikomponenttikalvo saadaan aikaan, kun vaihdetaan lähtöainetta.

20

25

Tämän keksinnön yhteydessä lähtöaineina käytetään bariumin tai strontiumin syklopentadienyyliyhdisteitä. Näillä yhdisteillä tarkoitetaan jonkin kaavan I - IV mukaista yhdistettä.



30



joissa kaavoissa

M on Ba tai Sr,

Cp on syklopentadienyyli-ryhmä, jolloin kaavoissa I ja II esiintyvät Cp-ryhmät voivat

5 olla keskenään erilaisia tai samanlaisia;

X on jokin muu  $-1$  -arvoinen ligandi kuin Cp.

$L_n$  on neutraali adduktiligandi, joka sitoutuu metalliin joko yhdestä tai useammasta atomistaan, ja n kuvaa sitoutuvien ligandien lukumäärää.

10 Kaavoissa I-IV syklopentadienyyli-ryhmät voivat myös olla samassa molekyylissä. Tällöin silta kahden Cp-ryhmän välillä koostuu substituoidusta tai substituoitumattomasta  $C_1-C_6$  -ketjusta, jossa voi olla heteroatomi, joka on Si, N, P, Se tai S.

15 Ligandi X on sopivimmin  $\beta$ -diketonaatti tai sitä vastaava rikki- tai typpiyhdiste, halidi, amidi, alkoksidi, karboksylaatti tai Schiffin emäs.

L on edullisesti

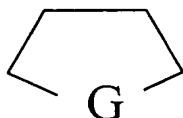
- (i) hiilivety,
- 20 (ii) happea sisältävä hiilivety,
- (iii) typpeä sisältävä hiilivety,
- (iv) rikkiä sisältävä hiilivety,
- (v) fosforia sisältävä hiilivety,
- (vi) arseenia sisältävä hiilivety,
- 25 (vii) seleeniä sisältävä hiilivety ja/tai
- (viii) telluuria sisältävä hiilivety.



Sopivimmin L on

- (a) amiini tai polyamiini,
- (b) bipyridiini,
- (c) ligandi, jota kuvataan kaavalla

5



(V)

10

jossa kaavassa G on -O-, -S-, tai -NR<sup>1</sup>-, jossa R<sup>1</sup> on vety tai substituoitu tai substituoimaton, syklinen, lineaarinen tai haaroittunut, alkyyli-, alkenyyli-, aryyli-, alkyyliaaryli-, aroyliaalkyyli-, alkoksi-, tio-, syano- tai silyyliryhmä. R<sup>1</sup>:n syklinen tai aromaattinen rengas voi sisältää heteroatomin. Kaavassa V esitetyssä ligandissa voi hiiliatomeihin kiinnittyneenä myös olla joko vety tai R<sup>1</sup>:n kaltainen substituentti,

- (d) eetteri tai tioeetteri.

15

Kaavoissa I-IV esiintyvä syklopentadienyyli-ryhmä (Cp) on muotoa



jossa m on kokonaisluku 0-5,

Cp' on fuusioitunut tai yksittäinen syklopentadienyyli ja

20

R on 1-20 hiiltä sisältävä hiilivetyradikaali, edullisesti C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-hiilivety. R:t

voivat olla keskenään samanlaisia tai erilaisia. R voi olla substituoitu tai substituoimaton, syklinen, lineaarinen tai haaroittunut, alkyyli-, alkenyyli-, aryyli-, alkyyliaaryli-, aroyliaalkyyli-, alkoksi-, tio-, amino-, syano- tai silyyliryhmä. Substituentin syklinen tai aromaattinen rengas voi sisältää heteroatomin. Esimerkkeinä substitueista voidaan mainita metyyli-, etyyli-, propyyli- ja isopropyyli-ryhmät.

25

Edullisesti käytetään kaavan II mukaista organometallista kompleksia, jossa Cp on syklopentadienyylili, indenyyli tai fluorenyyli. Neutraalina adduktiligandina L (kaavat II ja IV) käytetään esimerkiksi eettereitä, amiineja tai liuotinmolekyylejä (esim. tetrahydorifuraani), jotka sitoutuvat metalliin yhdestä atomista. Esimerkkeinä sopivista ligandeista, jotka sitoutuvat useammasta atomistaan metalliin voidaan mainita

5 polyeetterit ja polyamiinit.

---

Keksinnön mukaan oksidihutkalvon lähtöaineena käytetään erityisen edullisesti bariumin tai strontiumin bis(pentametyylisyklopentadienyylin) tai bis(tri-

10 isopropyylisyklopentadienyylin) THF-adduktia.

Keksinnön ensimmäisen edullisen sovellutusmuodon mukaan bariumin ja strontiumin syklopentadienyylilyhdisteitä käytetään yhdessä haihtuvan titaaniyhdisteen (esim. halidi, alkoksidi, syklopentadienyylili, alkyylimidi) sekä reaktiivisen happilähtöaineen (esim.

15  $H_2O$ ,  $H_2O_2$ ) kanssa, jolloin voidaan ALE-menetelmällä kasvattaa kontrolloidusti  $BaTiO_3$ -,  $SrTiO_3$ - ja  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ -kalvoja alhaisissa kasvatuslämpötiloissa (325 °C). Kyseisiä lähtöaineita voidaan hyödyntää myös muiden bariumia ja/tai strontiumia sisältävien oksidihutkalvojen ALE-kasvatuksissa.

Toisen edullisen sovellutusmuodon mukaan säädellään monikomponenttisten oksidikalvojen (esim.  $BaTiO_3$ ,  $SrTiO_3$  ja  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ) eri binäärioksidgeja tuottavien kasvatussykliin (esim. Ti-O, Sr-O ja Ba-O) suhteellisia määriä. Jos esimerkiksi Sr/Ti on 0,8-1,2, edullisesti noin 1, saadaan kiteinen kalvo (ks. esimerkki 1). Näin voidaan koostumusta kontrolloida yksinkertaisesti ja tarkasti. Jotta kalvon koostumus olisi

25 tasainen, kasvatussyklit toteutetaan siten, että eri materiaalit sekoittuvat mahdollisimman täydellisesti, eli 1-10, edullisimmin 1-2 samanlaista sykliä tulee peräkkäin.

Kolmannen edullisen sovellutusmuodon mukaan oksidikalvo kasvatetaan alhaisemmassa lämpötilassa (250-300 °C) jolloin saadaan amorfinen ohutkalvo. Kalvon rakenne muuttuu kiteiseksi jälkikuumennuksen aikana. Jälkikuumennus kestää 60 min ja se suoritetaan ilmavirrassa 500 °C:ssa.

30

Keksinnön avulla saavutetaan huomattavia etuja. Koska ALE-menetelmän mukaan kalvo kasvaa saturoituvien pintareaktioiden kautta, kasvu on itsekontrolloivaa, mikä puolestaan takaa erinomaisen konformaalisuuden. Kuten edellä esitetystä käy ilmi, strontiumin ja bariumin syklopentadienyliyhdisteitä voidaan käyttää höyrystyvinä laajalla lämpötila-alueella, jolloin reaktiolämpötilan ja metallien seossuhteen valinnalla

sekä mahdollisella jälkikäsittelyllä voidaan tehokkaasti säätää valmistettavan ohutkalvon rakennetta ja sen kiteisyyttä. Esillä olevat lähteaineet ovat erityisen edullisia ALE-tekniikassa käytettäviksi myös siksi, ettei niistä jää merkittäviä hiili- tai vetyjäämiä lopputuotteeseen. Toisaalta bariumia ja strontiumia sisältävien oksidihutkalvojen dielektrisyysvakiot ovat erittäin korkeita, joten juuri näiden bariumin ja strontiumin oksidit ovat erityisen soveltuvia eristävien ohutkalvojen materiaaliksi.

Esillä olevan keksinnön avulla voidaan valmistaa yllä mainittujen ohutkalvojen lisäksi myös esim. johdannossa mainittuja korkean lämpötilan suprajohteita, esim.  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (x on 0-1),  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{5+(2n-1)+\delta}$  ja  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{5+(2n-1)+\delta}$ , sekä niiden kanssa hilasopivia eristeitä kuten  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ja  $\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6$  (D. L. Schulz ja T. J. Marks, Advanced Materials 6 (1994) 719).

Keksinnön havainnollistamiseksi esitetään seuraavassa kolme esimerkkiä.

#### Esimerkki 1

$\text{SrTiO}_3$ -kalvoja kasvatettiin virtaustyyppisessä F-120 ALE-reaktorissa (Mikrokemia Oy) lämpötilassa 325 °C. Strontiumlähtöaineena käytettiin bis(triisopropyyli syklopentadienyli)strontiumin THF-adduktia  $\text{Sr}(\text{C}_5(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{H}_2)_2\text{THF}_p$ , jossa  $p = 0-2$  ja THF on tetrahydrofuraani, ja joka höyrystettiin reaktorissa lämmittämällä se 100 °C lämpötilaan. Titaanilähtöaineena käytettiin titaanitetraisopropoksidia  $(\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4)$ , joka höyrystettiin reaktorissa 40 °C lämpötilassa. Happilähteenä käytettiin vettä, joka johdettiin reaktoriin sen ulkopuolelta.  $\text{TiO}_2$ :n kasvatus kyseisistä lähtöaineista on kuvattu aiemmin (Ritala et al., Chemistry of Materials 5 (1993) 1174).

SrTiO<sub>3</sub>:n kasvatusta toteutettiin vuoroittaisten Ti-O ja Sr-O kasvatussykliä avulla. Ti-O sykli koostui neljästä vaiheesta: (i) 0.6 s Ti(O<sup>i</sup>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> pulssi, (ii) 0.5 s huuhtelu inertillä typpikaasulla, (iii) 0.6 s H<sub>2</sub>O pulssi, ja (iv) 0.5 s huuhtelu typpikaasulla. Vastaavasti Sr-O sykli koostui: (i) 0.6 s Sr(C<sub>5</sub>(<sup>i</sup>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)THF)<sub>p</sub> pulssi, (ii) 0.5 s huuhtelu typpikaasulla, (iii) 0.5 s H<sub>2</sub>O pulssi, ja (iv) 0.5 s huuhtelu typpikaasulla. Kalvon koostumusta säädeltiin Ti-O ja Sr-O syklien suhteella. Ti-O ja Sr-O syklien vuorottelu

toteutettiin siten, että korkeintaan kaksi samanlaista sykliä tuli peräkkäin. Esimerkiksi syklien suhde Ti-O/Sr-O = 1:1 saavutettiin toistamalla syklityskaavaa q[(Ti-O)(Sr-O)] ja suhde Ti-O/Sr-O = 3:4 kaavalla q[(Ti-O)(Sr-O)(Ti-O)(Sr-O)(Ti-O)(Sr-O)(Sr-O)], joissa kaavoissa q osoittaa, kuinka monta kertaa kyseinen jaksotus toistettiin. Siten q määrää kalvon paksuuden.

Kun kalvot kasvatettiin 325 °C lämpötilassa niiden koostumus vaihteli syklisuhteen mukaan (kuvio 1). Kuviossa esitetyn käyrän lineaarisuus on osoitus siitä, että koostumusta voidaan hyvin kontrolloida syklisuhteen avulla. Kalvot, joiden Sr/Ti suhde oli lähellä arvoa 1, olivat röntgendiffraktiomittauksen mukaan kiteistä SrTiO<sub>3</sub>:a (kuvio 2). TOF-ERDA-mittaukset (Time-of-Flight Elastic Recoil and Detection Analysis) osoittivat, että kalvoissa on alle 0.2 at.% hiili- ja vetyjäämiä, muiden mahdollisten epäpuhtausjäämien ollessa niin pieniä, että niitä ei voi kyseisellä menetelmällä havaita.

Kuviossa 3 on esitetty jälkikäsittelyn vaikutus kalvon dielektrisyysvakioon. Jälkikäsittelyttömien kalvojen dielektrisyysvakio on maksimissaan 118, mutta kuumennus ilmassa 500 °C lämpötilassa 60 min kasvattaa dielektrisyysvakiota merkittävästi suurimpien arvojen ollessa 180. Jälkikuumennus kasvatti myös röntgenheijastusten intensiteettiä osoittaen parantunutta kalvon kiteisyyttä.

## Esimerkki 2

Esimerkin 1 mukainen prosessi toistettiin käyttäen kasvatuslämpötilana 250 °C. Näin kasvatetut kalvot olivat amorfisia, mutta ne saatiin kiteytymään kuumentamalla ilmassa 500 °C lämpötilassa 60 min.

**Esimerkki 3**

BaTiO<sub>3</sub>-kalvoja kasvatettiin esimerkissä 1 esitetyllä tavalla, mutta käyttäen Sr(C<sub>5</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>THF<sub>p</sub>:n sijaan bis(pentametyylisyklopentadienyli)bariumin THF adduktia Ba(C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>)THF<sub>p</sub>, missä x = 0-2. Kasvatuslämpötila oli 250°C. Käyttäen

5 ~~kasvatussyksuuhdetta (Ti-O)/(Ba-O) = 6.5, saatiin kalvo, joka oli amorfinen. Kun tätä~~

kalvoa kuumennettiin ilmassa 500 °C:ssa 60 min se kiteytyi BaTiO<sub>3</sub>:ksi, jonka dielektrisyysvakioksi mitattiin 165.

**Patenttivaatimukset:**

1. Menetelmä bariumia ja/tai strontiumia sisältävien oksidihutkalvojen valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että ohutkalvot valmistetaan ALE-prosessilla käyttämällä Sr- ja/tai Ba-lähtöaineena niiden syklopentadienyylilyhdisteitä.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lähtöaineen kaava on  $M(Cp)_2$  tai  $M(Cp)_2L_n$ , missä
- M on Sr tai Ba,
  - 10 - Cp on fuusioitunut tai yksittäinen syklopentadienyyliryhmä muotoa  $Cp'R_mH_{5-m}$ , missä
    - m on kokonaisluku 0-5 ja
    - R on hiilivetyryhmä, hiilivetyryhmät ovat joko samanlaisia tai toisistaan poikkeavia,
  - 15 - Cp-ryhmät ovat joko samanlaisia tai erilaisia,
  - $L_n$  on neutraali adduktiligandi, joka sitoutuu metalliin joko yhdestä tai useammasta atomistaan.
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että
- Sr- ja/tai Ba-lähtöaine on muotoa  $M(Cp)X$  tai  $M(Cp)XL_n$ , missä
  - 20 - M on Sr tai Ba,
  - Cp on fuusioitunut tai yksittäinen syklopentadienyyliryhmä  $Cp'R_mH_{5-m}$ , missä
    - m on kokonaisluku 0-5 ja
    - R on hiilivetyryhmä, R:t ovat joko samanlaisia tai toisistaan poikkeavia,
    - X on jokin muu -1 -arvoinen ligandi kuin Cp ja

- L on neutraali adduktiligandi, joka sitoutuu metalliin joko yhdestä tai useammasta atomistaan.

4. Patenttivaatimuksen 2 tai 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että syklopentadienyyliryhmä on syklopentadienyyl, pentametyylisyklopentadienyyl, tri-

~~5 isopropyylisyklopentadienyyl, indenyyli tai fluorenyyli.~~

5. Patenttivaatimuksen 2 tai 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että Cp-ryhmät sisältyvät samaan molekyyliin.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kahden Cp-ryhmän välinen silta muodostuu substituoidusta tai substituomattomasta  $C_1 - C_6$  -hiiliketjusta.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sillan muodostava hiiliketju sisältää heteroatomin, joka on pii, typpi, fosfori, seleeni tai rikki.

8. Patenttivaatimuksen 2 tai 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että R on substituoitu tai substituimaton, syklinen, lineaarinen tai haaroittunut, alkyyl-, alkenyyli-, aryyli-, alkyylariyyli-, aryylialkyyli-, alkoksi-, tio-, amino-, syano- tai silyyliryhmä.

9. Patenttivaatimuksen 2 tai 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että neutraali adduktiligandi L on

(i) hiilivety,

20 (ii) happea sisältävä hiilivety,

(iii) typpeä sisältävä hiilivety,

(iv) rikkiä sisältävä hiilivety,

(v) fosforia sisältävä hiilivety,

(vi) arseenia sisältävä hiilivety,

25 (vii)seleeniä sisältävä hiilivety ja/tai

(viii)telluuria sisältävä hiilivety.

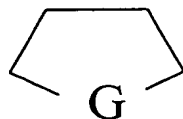
10. Patenttivaatimuksen 2 tai 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että L on

(a) amiini tai polyamiini,

(b) bipyridiini,

(c) ligandi, jota kuvataan kaavalla

5



(V)

10

jossa kaavassa G on  $-O-$ ,  $-S-$ , tai  $-NR^1-$ , jossa  $R^1$  on vety tai substituoitu tai substituoimaton, syklinen, lineaarinen tai haaroittunut, alkyyli-, alkenyyli-, aryyli-, alkyyliryli-, aryylialkyyli-, alkoksi-, tio-, syano- tai silyyliryhmä ja jokaiseen kaavan mukaisen renkaan hiiliatomissa on  $R^1$ :n kaltainen substituentti, jotka ovat joko samanlaisia tai toisistaan poikkeavia.

(d) eetteri tai

(e) tioeetteri.

15

11. Patenttivaatimuksen 2 tai 3 mukainen menetelmä, jossa L on eetteri, polyeetteri, amiini, polyamiini, bipyridiini tai tetrahydrofuraani.

12. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että X on  $\beta$ -diketonaatti tai sitä vastaava rikki tai typpi yhdiste, alkyyli, halidi, amidi, alkoksidi, karboksylaatti tai Schiffin emäs.

20

13. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kalvon kasvatus tapahtuu  $250-300\text{ }^{\circ}\text{C}$ :ssa ja kasvatuksen jälkeen suoritetaan jälkikuumennus  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ :ssa.

14. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että Ba:n ja Sr:n yhdisteitä käytetään yhden tai useamman haihtuvan metalliyhdisteen sekä reaktiivisen happilähtöaineen kanssa.

25

15. Patenttivaatimuksen 14 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että 1-10, edullisimmin 1-2, samanlaista kasvatussykliä tulee peräkkäin, kun yhden kasvatussyklin



muodostaa Ba-, Sr- tai haihtuvan metalliyhdisteen syöttö, inerttihuhtelu, happilähtöaineen syöttö ja toinen inerttihuhtelu.

16. Jonkin patenttivaatimuksen 14-16 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että maa-alkalimetalliyhdisteen ja metalliyhdisteen syklistuhde on 0,8-1,2.

---

5 17. Patenttivaatimuksen 14-16 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että haihtuva metalliyhdiste on titaanihalidi, -alkoksidi, -syklopentadienyli tai -alkyyliamidi.

---

(57) Tiivistelmä:

Tämä keksintö koskee menetelmää bariumia ja/tai strontiumia sisältävien oksidihutkalvojen valmistamiseksi. Menetelmän mukaan tällaisia ohutkalvoja valmistetaan ALE-tekniikalla käyttäen barium- ja strontiumlähtöaineina niiden syklopentadienyylilyhdisteitä. Keksinnön avulla valmistettavalla ohutkalvolla on suuri dielektrisyysvakio ja erinomainen konformaalisuus.

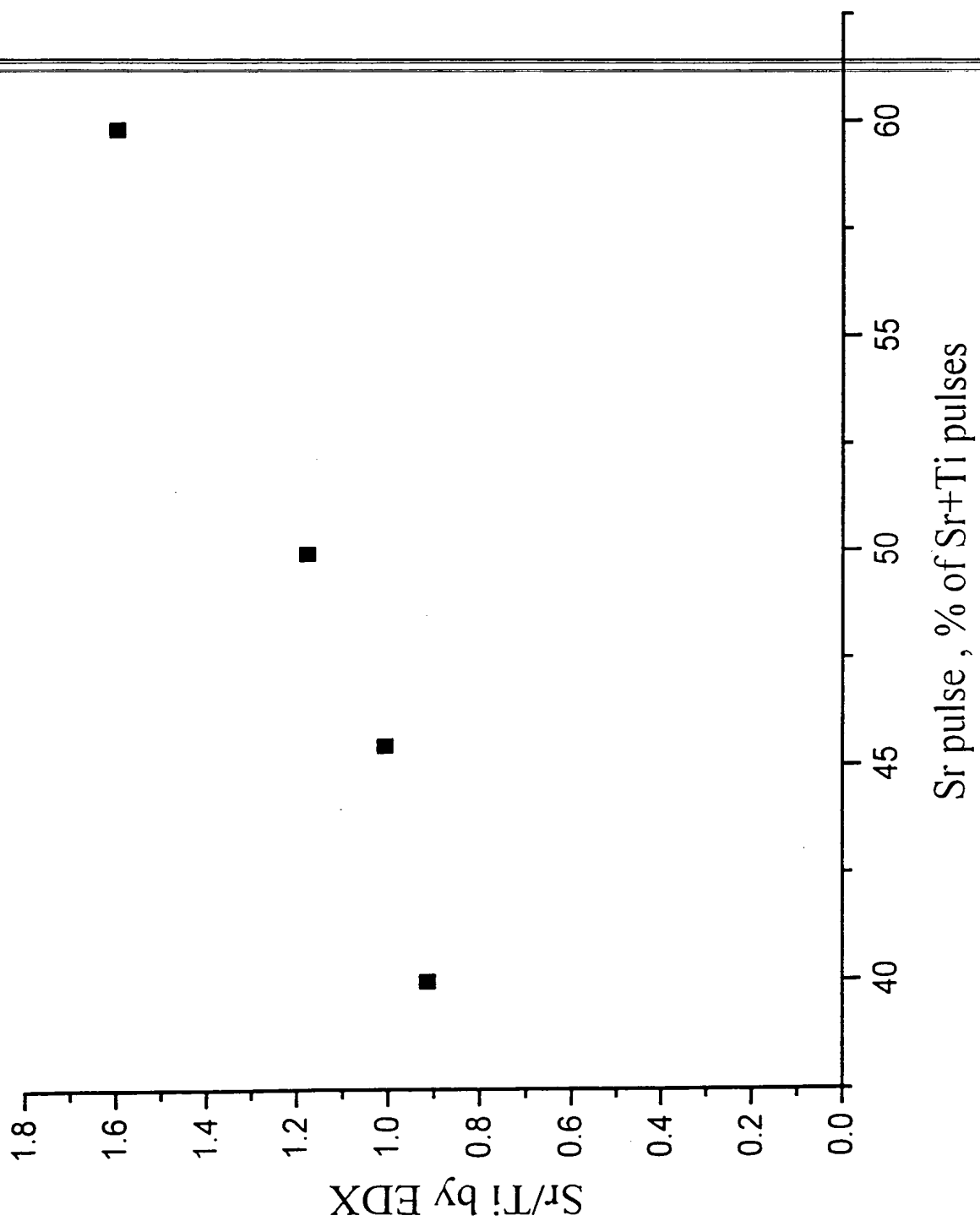


Fig. 1

110308 • 000000

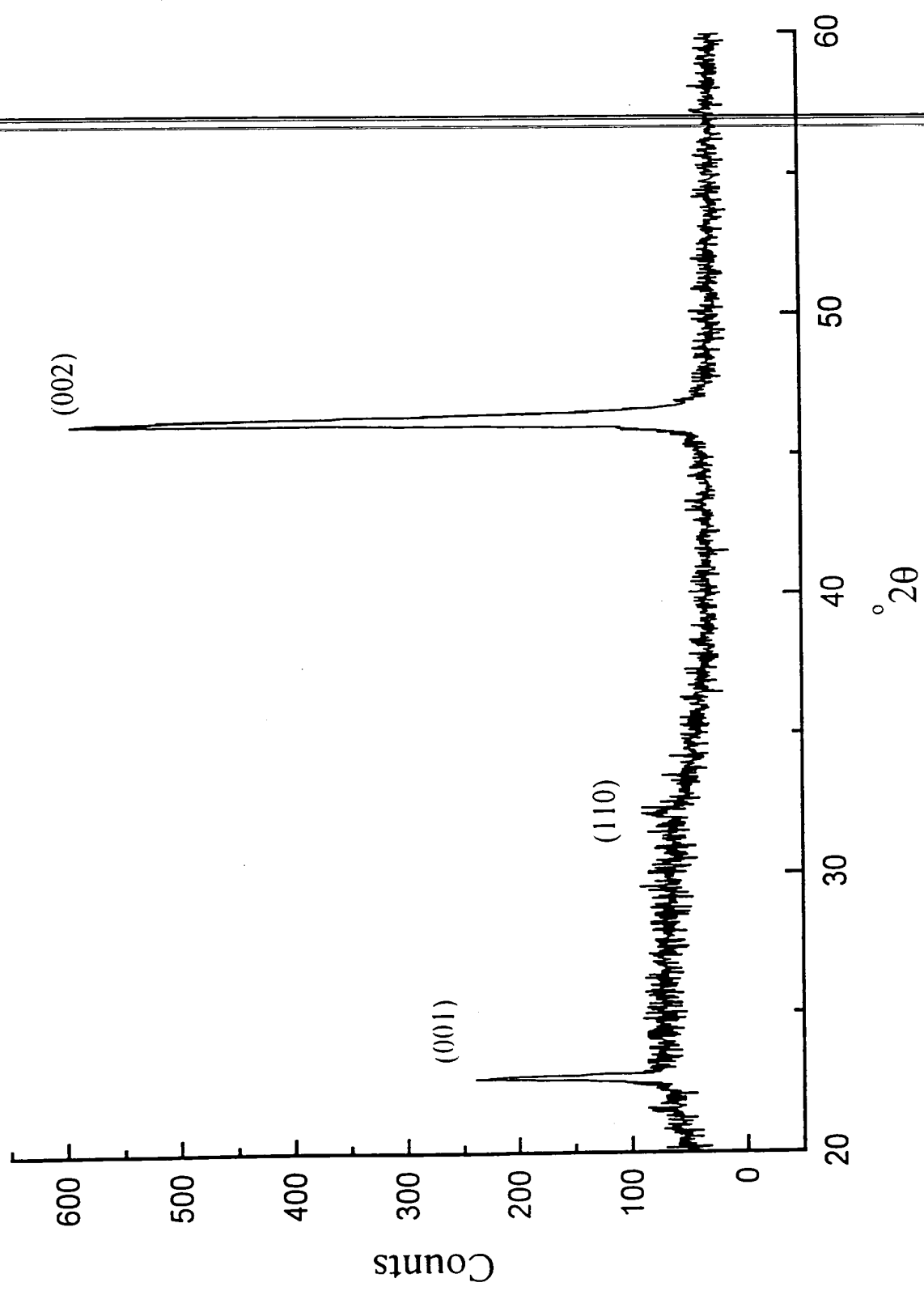


Fig. 2

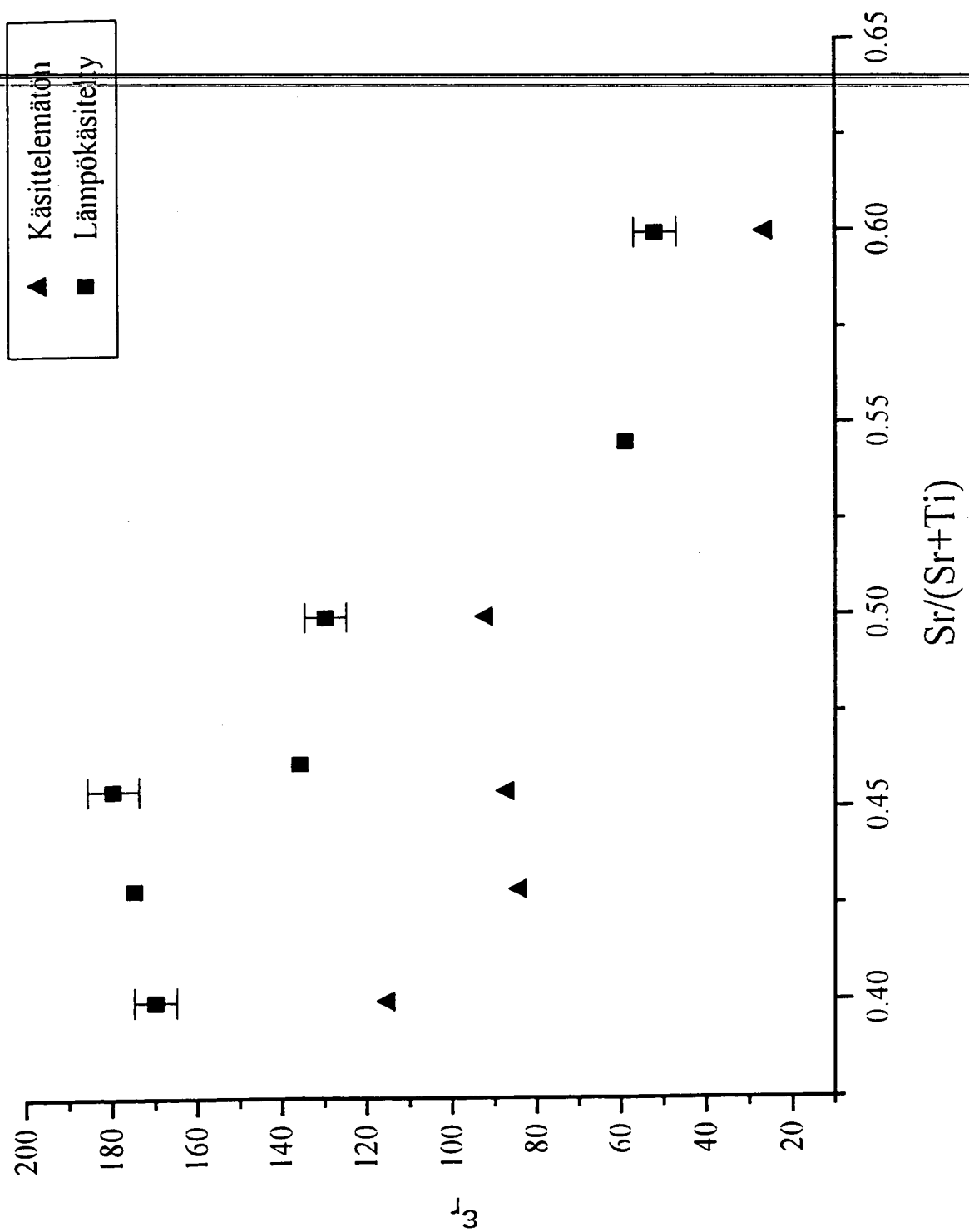


Fig. 3

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**